PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationale Buro INTERNATIONALE ANMELDUNG VEROFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C23C 18/20, 18/18	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/20084 (43) Internationales
		Veröffentlichungsdatum: 5. Juni 1997 (05.06.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCI/EP (22) Internationales Anmeldedatum: 26. Novem		CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(30) Prioritätsdaten: 195 44 543.0 29. November 1995 (29.11.	95) I	Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): LING KESSLER & CO. (GMBH & CO.) [DE/mkamp 50, D-22926 Ahrensburg (DE).	ZIPPE DE]; K	R- o-
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WESSLING, [DE/DE]; Wiesenweg 38, D-22941 Bargteheide (1	Bernh: DE).	ard
(74) Anwalt: GROSS, Ulrich-Maria; Uexküll & Stolberg strasse 4, D-22607 Hamburg (DE).	, Besel	er-
(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING METAL-CO.	ATED I	MATERIALS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON METALLISIERTEN WERKSTOFFEN

(57) Abstract

A process is disclosed for metal coating materials such as plastics, glasses, ceramics and metals, in the following steps: (a) the material to be metal-coated is provided with a coating containing an intrinsically conducting polymer, (b) the intrinsically conducting polymer is activated by reduction and (c) the metal is deposited non-electrochemically on the material by bringing the coated material into contact with a solution containing ions of the metal.

(57) Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur Metallisierung von Werkstoffen, wie Kunststoffen, Glaser, Keramiken und Metallen beschrieben, bei dem man (a) den zu metallisierenden Werkstoff mit einer Beschichtung versieht, die intrinsisch leiffähiges Polymer enthält, (b) das intrinsisch leiffähige Polymer durch Reduktion aktiviert und (c) das Metall auf den Werkstoff in incht-lekkrohemischer Weise aufbringt, indem der beschichtete Werkstoff mit einer lonen des Metalles enthaltenden Lösung in Kontakt gebracht wird.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

Aiiii	dungen gemass dem i e i vere	aremenenen	•		
AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Osterreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
вв	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungam	NZ	Neusceland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumanien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	L	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
G٨	Gabon	MW	Malawi		

Verfahren zur Herstellung von metallisierten Werkstoffen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von metallisierten Werkstoffen und insbesondere ein solches Verfahren, bei dem das gewünschte Metall in nicht-elektrochemischer Weise auf dem Werkstoff abgeschieden wird.

5

Das Aufbringen von Metallschichten auf nicht-leitfähige Werkstoffe oder leitfähige Werkstoffe, wie Metalle, ist eine in vielen Industriezweigen erforderliche und in unterschiedlichsten Varianten praktizierte Technik. Ziel dieser Behandlung ist es insbesondere, antistatische oder leitfähige Oberflächen zu erhalten oder eine elektromagnetische Abschirmung zur Verfügung zu stellen. Weiter kann das Metallisieren zur Erzielung eines gewünschten optischen Effekts, wie eines metallischen "look", oder zum Erhalt von vergüteten oder abriebfesteren Oberflächen 15 dienen. Schließlich hat die Metallisierung von Werkstoffoberflächen auch bei der Herstellung von Leiterplatten eine große Bedeutung.

Zur Durchführung der Metallisierung, d.h. dem Aufbringen des 20 Metalles auf den Werkstoff, sind neben elektrochemischen auch nicht-elektrochemische Verfahren bekannt, die auch als chemische Abscheidungsverfahren bezeichnet werden. Derartigen chemischen

- 2 -

Verfahren geht in der Regel eine geeignete Oberflächenbehandlung des Werkstoffes voraus, und sie sind für verschiedene Metalle wie Au, Ag, Pd, Cu, Sn oder Ni bekannt. Häufig werden nach vorangehender chemischer Metallisierung noch zusätzlich elektrochemische Methoden angewendet, um die Schichtdicke der aufgebrachten Metalle zu verstärken.

Die bekannten chemischen Verfahren führen iedoch bei verschiedenen Anwendungen zu mangelhaften Eigenschaften bei den 10 aufgebrachten Metallschichten oder den metallisierten Werkstoffen. So sind die erhaltenen Schichten häufig nur unregelmäßig aufgebaut oder sie zeigen eine Elastizität oder zu große Sprödigkeit. Weiter sind die bekannten Verfahren wenig effizient, da sie häufig den Einsatz von großen 15 Mengen zumeist toxischer Chemikalien erforden.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein nichtelektrochemisches Verfahren zur Herstellung von metallisierten Werkstoffen zur Verfügung zu stellen, welches hinsichtlich der 20 vorstehend genannten Gesichtspunkte den bekannten Verfahren überlegen ist.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch das erfindungsgemäße Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10 gelöst.

25

Die Erfindung betrifft außerdem die Verwendung von intrinsisch leitfähigen Polymeren bei der nicht-elektrochemischen Aufbringung von Metallen auf Werkstoffe gemäß den Ansprüchen 11 und 12.

30

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von metallisierten Werkstoffen zeichnet sich dadurch aus, daß man

(a) den zu metallisierenden Werkstoff mit einer Beschichtung
 versieht, die intrinsisch leitfähiges Polymer enthält,

- (b) das intrinsisch leitfähige Polymer durch Reduktion aktiviert und
- (c) das Metall auf den Werkstoff in nicht-elektrochemischer Weise aufbringt, indem der beschichtete Werkstoff mit einer Ionen des Metalles enthaltenden Lösung in Kontakt gebracht wird.

5

- 10 Unter den im Verfahren eingesetzten "intrinsisch leitfähigen Polymeren" werden solche organischen Polymere verstanden, die z.B. Doppelbindungen, Bindungssysteme, polykonjugierte aromatische oder heteroaromatische Ringe oder Dreifachbindungen, aufweisen. Beispiele für solche Polymere sind Polydiacetylen, 15 Polyacetylen (PAc), Polypyrrol (PPy), Polyanilin (PAni), Polyisothianaphthen Polythiophen (PTh), Polyheteroarylenvinylen (PArV), wobei die Heteroarylen-Gruppe z.B. Thiophen oder Pyrrol sein kann, Poly-p-phenylen (PpP), Polyperinaphthalin Polyphenylensulfid (PPS), 20 Polyphthalocyanin (PPhc) sowie deren Derivate (die z.B. aus substituierten Monomeren aufgebaut sind), deren Copolymere und deren physikalische Mischungen. Sie können in verschiedenen Zuständen vorliegen, die durch jeweils unterschiedliche Summenformeln beschrieben werden und durch Reaktionen wie Oxidation, 25 Reduktion, Säure-/Basereaktion oder Komplexbildung zumeist im wesentlichen reversibel ineinander überführt werden können. Diese Reaktionen werden in der Literatur gelegentlich auch als "Dotierung" bzw. "Kompensation" bezeichnet. Zumindest einer der möglichen Zustände ist elektrisch sehr gut leitfähig, z.B. mit 30 einer Leitfähigkeit von mehr als 1 S/cm (als reiner Stoff), so daß von intrinsisch leitfähigen Polymeren gesprochen werden kann. Bisweilen werden die intrinsisch leitfähigen Polymere in der Literatur auch als "organische Metalle" bezeichnet.
- 35 Einen guten Überblick über bis heute bereits synthetisierte intrinsisch leitfähige Polymere, die erfindungsgemäß geeignet

WO 97/20084

PCT/FP96/05220

- 4 -

sind, findet man z.B. in Synthetic Metals, Hefte 17, 18 und 19 (1987).

Die in Stufe (a) aufgebrachte Beschichtung kann insbesondere ein Polymerblend mit Gehalt an intrinsisch leitfähigem Polymer sein. Neben intrinsisch leitfähigem Polymer enthalten die erfindungsgemäß eingesetzten Polymerblends weitere Polymere, Copolymere oder Polymermischungen, wie z.B. Polyamide, Polyester, Polyether, wie Polyethylenoxide, Copolymer-Latices auf wäßriger Basis, wie z.B. Vinylacetatbutylacrylat, oder andere Copolymer-Latices, und/oder Polyvinylalkohole. Besonders bevorzugte weitere Polymere sind Polyamide.

Vorteilhafte Polymerblends haben einen Gehalt von vorzugsweise 15 0,1 bis 45 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 35 Gew.-% intrinsisch leitfähigem Polymer.

Es ist ebenfalls möglich, daß als Beschichtung reine intrinsisch leitfähige Polymere verwendet werden.

20

Als besonders vorteilhaft hat es sich auch erwiesen, wenn das intrinsisch leitfähige Polymer in Form einer Dispersion eingesetzt wird. Dabei kann es sich um eine Dispersion in organischen Lösungsmitteln, wie Alkoholen oder N25 Methylpyrrolidon, oder in wäßrigen Lösungsmitteln handeln. Die Dispersionen können auch Bindemittel, wie polymere oder filmbildende Bindemittel, z.B. die oben als Komponente von Polymerblends angegebenen weiteren Polymere, enthalten.

30 Als bevorzugtes intrinsisch leitfähiges Polymer wird Polyanilin eingesetzt.

Zur Aufbringung der Beschichtung können übliche Verfahren, wie z.B. mechanisches Auftragen mit einem Rakel oder Eintauchen in 35 Lösungen oder Dispersionen von intrinsisch leitfähigem Polymer, dienen.

In Verfahrensstufe (b) erfolgt eine Aktivierung des intrinsisch leitfähigen Polymers, indem dieses reduziert wird. Dabei kann die Reduktion z. B. auf elektrochemischem Wege, d.h. mit Hilfe eines von außen angelegten elektrischen Stromes erfolgen. Es ist 5 jedoch bevorzugt, daß die Reduktion durch Einsatz von chemischen durchgeführt wird. Als Reduktionsmitteln Reduktionsmittel kommen dabei insbesondere H2, Hydride, wie Borhydride, z.B. BH3, und/oder gegenüber dem intrinsisch leitfähigen Polymer reduzierend wirkende Metalle, z.B. Eisen. 10 Aluminium oder Kupfer, in Frage. Ob ein Metall gegenüber dem Polymer reduzierend wirkt, hängt dabei natürlich von den konkret gewählten Bedingungen ab, unter denen die Reduzierung erfolgt. Einen wichtigen Einfluß können dabei z.B. der pH-Wert und das Vorliegen von Komplexierungsmitteln ausüben.

Als besonders bevorzugte Reduktionsmittel haben sich Hydrazin und Hydrazin-Verbindungen, wie Hydrazin-Salze, z.B. Hydraziniumsulfat, erwiesen.

20 Zur Verbesserung der Stabilität und Reproduzierbarkeit der Aktivierung erfolgt die Reduktion vorzugsweise in einem entgasten, d.h. sauerstoffarmen oder -freien Medium. Jedoch sind auch spezielle Anwendungen des Verfahrens denkbar, in denen die Anwesenheit von Sauerstoff nicht nachteilig, sondern sogar
25 wünschenswert ist.

Im Falle des bevorzugt als intrinsisch leitfähiges Polymer eingesetzten Polyanilins ist die Reduktion häufig auch an einer Farbänderung zu erkennen, die auf die Bildung der reduzierten Form des Polyanilins, des sogenannten Leucoemeraldins, zurückgeht.

30

In Verfahrensstufe (c) wird das ausgewählte Metall in nichtelektrochemischer Weise auf den Werkstoff aufgebracht, indem der beschichtete Werkstoff mit einer Metallionen enthaltenden Lösung in Kontakt gebracht wird. - 6 -

Üblicherweise wird diese Verfahrensstufe nach der Stufe (b) durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, daß gleichzeitig mit der Reduktion auch bereits das nicht-elektrochemische Aufbringen des Metalles auf den beschichteten Werkstoff erfolgt. Ein 5 Beispiel hierfür ist die erfindungsgemäße Verzinnung von Kupfer, wie sie weiter unten und in den Beispielen näher erläutert ist. In manchen Fällen kann die gleichzeitige Durchführung von (b) und (c) jedoch z.B. aufgrund der Unverträglichkeit von in (b) (c) eingesetzten Chemikalien miteinander oder wegen verfahrenstechnischer Gesichtspunkte nicht erwünscht sein.

10

Unter Aufbringung in "nicht-elektrochemischer Weise" wird ein Verfahren verstanden, bei dem die Aufbringung nicht durch Einsatz von einem von außen angelegten elektrischen Strom 15 erfolgt. Vielmehr wird der mit der polymerhaltigen Beschichtung versehene Werkstoff mit der Metallionen-Lösung in Kontakt gebracht, wofür üblicherweise einfaches Eintauchen in die Lösung ausreicht.

20 Bevorzugt handelt es sich bei der Lösung um eine solche von einoder zweiwertigen Kationen des Metalles und insbesondere wird eine wäßrige Lösung mit einem pH-Wert von < 7 eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet die einfache und effiziente Metallisierung von Werkstoffen mit Metallen, und es hat sich insbesondere bei Aufbringung von Cu, Ag, Pd, Sn, Pt und/oder Ni als vorteilhaft erwiesen. Besonders bevorzugt dient das Verfahren zur Aufbringung von Cu, Ag oder Sn.

30 Als Werkstoffe kommen vornehmlich Kunststoffe aller Art. insbesondere solche mit Gehalt an Polvamid oder Polyethylenterephthalat, Gläser oder Keramiken in Frage. Es können aber auch andere Werkstoffe, wie z.B. metallische Werkstoffe, mit dem erfindungsgemäßen Verfahren metallisiert 35 werden.

- 7 -

Verfahrens erfindungsgemäßen des Mechanismus Zum angenommen, daß das reduzierte intrinsisch leitfähige Polymer Elektronenüberträger und somit als Beschichtung als Katalysator fungiert und das eingesetzte Reduktionsmittel nicht 5 direkt mit den Ionen des abzuscheidenden Metalls wechselwirkt bzw. diese nicht direkt reduziert. Die Elektronenübertragung vom Polymer auf die Metallkationen leitfähigen intrinsisch resultiert dann in einer Abscheidung von elementarem Metall auf dem beschichteten Werkstoff. Die damit einhergehende Oxidation des leitfähigen Polymeren führt zumindest teilweise zu einer 10 Regenerierung des eingesetzten leitfähigen Polymers und eröffnet den Reduktionserneut Möglichkeit, dieses die Abscheidungsstufen (b) und (c) zu unterwerfen. Angesichts dieses vorgeschlagenen Reaktionsmechanismuses kann man somit von einer 15 katalytischen Aktivität des intrinsisch leitfähigen Polymeren sprechen.

Besonders illustrativ für die überraschende katalytische Funktionsweise der Beschichtung mit intrinsisch leitfähigem Polymer 20 ist die erfindungsgemäße Zinnabscheidung auf Kupfer.

Bei der konventionellen nicht-elektrochemischen Verzinnung von Kupfer verwendet man üblicherweise z. B. methansulfonsaure Sn²⁺-Lösungen. Die des thioharnstoffhaltige Thioharnstoffs ist dabei offenbar, durch Komplexbildung mit 25 ermöglichen, Auflösung des Kupfers zu Methansulfonsäure allein Kupfer nicht auf- oder anlöst. Weiter negativeren Potentials aufgrund des Thioharnstoffkomplexes relativ zu unkomplexiertem Cu(I) ein 30 Elektronentransfer zum Sn²⁺ und damit dessen Reduktion zu Sn⁰ ermöglicht.

Ausgedrückt in Mol muß bei dieser Verzinnung von Kupfer theoretisch doppelt soviel Cu aufgelöst werden, wie man Sn 35 abscheiden will. Tatsächlich ergibt aber eine sorgfältige Analyse des Anstiegs der Cu(II)-Konzentration und des Absinkens

- 8 -

der Sn(II)-Konzentration in der Verzinnungslösung im Verlaufe des Verzinnens größerer Cu-Flächen in betrieblichen Anwendungen anstelle eines Cu(II):Sn(abgeschieden)-Verhältnisses von 2 ein solches von 1,22. Die Ursache hierfür ist in der Literatur bisher nicht bekannt.

Wie Fig. 2 zeigt, weicht der Anstieg der Cu(II)- und die Abnahme Sn(II)-Konzentration bei der konventionellen elektrochemischen Verzinnung von der anfänglich korrekten 10 linearen Entwicklung oberhalb bestimmter Konzentrationen ab. Hierbei handelt es sich um das aus der technischen Literatur und den Hinweisen der Hersteller bekannte Phänomen, daß die Verzinnung oberhalb einer Cu-Konzentration von 0,08 Mol/l bzw. unterhalb einer Sn(II)-Konzentration von 0,1 Mol/l nicht mehr 15 wunschgemäß verläuft, und das Verzinnungsbad daher dann nicht mehr verwendet werden kann, sondern erneuert werden muß. Zur Erklärung wird angegeben, daß sich außerhalb der empfohlenen Konzentrationsbereiche anstelle reiner Zinnschichten unerwünschte intermetallische Phasen (Sn_x/Cu_v) abscheiden. Die 20 Funktion des Zinns auf der Kupferschicht ist dann nicht mehr gewährleistet.

Besonders stark zeigt sich die Abweichung vom linearen Verhalten, wenn man anstelle der Gesamtkonzentration des Cu(II) – die 25 man aus chemischen Gründen erst nach einigen Tagen, wenn die gesamte Cu(I)-Menge durch Luftsauerstoff zu Cu(II) umgewandelt wurde, bestimmen kann – diejenige Cu(II)-Menge erfaßt, die unmittelbar während des Beschichtungsablaufes auftritt. Hierbei erfaßt man gewissermaßen die Dynamik der Cu(I)/Cu(II)-Reaktionen, wobei die Differenz zwischen der Gesamtmenge an gelösten Kupfer-Ionen und derjenigen, die wir als "dynamisch" bezeichnen wollen, Cu(I) ist. Diese Kurve ist in Figur 2 mit "Cu(I) nach dem Verzinnen" bezeichnet, und sie ist besonders nicht-linear, sobald die kritische Cu-Konzentration erreicht wird.

Verwendet man nun anstelle unbeschichteter Kupferflächen solche, erfindungsgemäß mit einer dünnen Beschichtung Polymer versehen sind, welches unter den leitfähigem Verzinnungsbedingungen durch das Kupfer reduziert wird, so zeigt 5 sich ein ganz anderes Verhalten. Nunmehr nähert sich das Cu(II):Sn(abgeschieden)-Verhältnis dem idealen Wert von 2 an und beträgt 1,63. Darüber hinaus ist, wie Fig. 1 zeigt, der Verlauf des Anstiegs der gesamt-Cu(II)- und auch der dynamischen Cu(I)-Konzentration sowie das Absinken der Sn(II)-Konzentration über 10 den gesamten Konzentrationsbereich hinweg linear. Auch deutlich oberhalb der kritischen Konzentrationen ist die Konzentrationsentwicklung eindeutig linear, ohne die Steigung zu ändern. Dieses Verhalten bei dem erfindungsgemäßen Verzinnen wird in Beispiel 3 näher diskutiert.

Diese Ergebnisse sind parallel mit denjenigen, die sich aus der Analyse der erzielten Schichtdicke von Zinn ergeben. Hierbei zeigt sich, daß die Schichtdicke bei der Verzinnung von Kupfer ohne Beschichtung mit intrinsisch leitfähigem Polymer ab ca. 0,6

20 m²/l (Fläche Kupfer pro Volumen Verzinnungslösung) deutlich abnimmt, während sie im Fall der erfindungsgemäß durchgeführten Verzinnung im wesentlichen konstant bleibt.

15

Daraus ergibt sich als praktischer Vorteil des erfindungsgemäßen

25 Verfahrens, daß keine intermetallischen Phasen abgeschieden
werden, die die beabsichtigte Funktion der Zinnschicht
vermindern oder aufheben könnten, und pro Liter eingesetztem
Verzinnungsbad eine mehr als doppelt so große Fläche beschichtet
werden kann, als dies mit herkömmlichen chemischen

30 Abscheidungsverfahren möglich ist.

Der Fall der Verzinnung von Kupfer nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zeigt deutlich die katalytische Funktion des eingesetzten intrinsisch leitfähigen Polymeren. Es wird angenommen, daß bei dieser speziellen Metallisierung z.B. im Falle von Polyanilin als Polymer dieses von Cu⁰ zu Leucoemeraldin

reduziert wird, welches dann seinerseits Sn^{2+} zur Sn^0 reduziert, während der vorhandene Sauerstoff Cu zu Cu^{2+} oxidiert.

In jedem Fall führt das Eintauchen von einer mit dem Polymer

5 beschichteten Kupferplatte in salzhaltiges Wasser bereits zur
Reduktion von dem Polyanilin, was bei genügend großen
Schichtdicken von Polyanilin, z.B. 1-5 µm, auch optisch anhand
dessen Entfärbung festgestellt werden kann, die auf die Bildung
des farblosen Leucomeraldins als reduzierte Form zurückzuführen

10 ist.

Schließlich betrifft die Erfindung auch noch die Verwendung von intrinsisch leitfähigen Polymeren bei der nichtelektrochemischen Aufbringung von Metallen auf Werkstoffe. Dabei

15 wird insbesondere so vorgegangen, wie es für das
erfindungsgemäße Verfahren vorstehend beschrieben wurde.

Vorteilhafterweise erfolgt die Verwendung, indem man

- 20 (a) den zu metallisierenden Werkstoff mit einer Beschichtung versieht, die intrinsisch leitfähiges Polymer enthält,
 - (b) das intrinsisch leitfähige Polymer durch Reduktion aktiviert und

25

(c) das Metall auf den Werkstoff in nicht-elektrochemischer Weise aufbringt, indem der beschichtete Werkstoff mit einer Ionen des Metalles enthaltenden Lösung in Kontakt gebracht wird.

30

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen näher erläutert.

- 11 -

Beispiele

Beispiel 1: Metallisierung von Polyamid mit Kupfer

5 Ein 4 Gew.-% Polyanilin enthaltender Polymerblend auf Polyamid-Basis, nämlich Ormecon 900187/34 von Ormecon Chemie, Ahrensburg, wurde auf eine Polyamid-Folie aus PA6 Ultramid B3L von BASF mit einem Rakel in einer Schichtdicke von 100 μm aufgetragen. Die Beschichtung war grün. Die Folie wurde 20 Minuten lang bei 80°C 10 getrocknet.

Zur Metallisierung wurde die beschichtete Folie in 1 N Natronlauge getaucht, die 13 g/l Hydraziniumsulfat enthielt, und dort bei Raumtemperatur für 24 Stunden unter Stickstoff zur 15 Reduktion aufbewahrt. Beim Eintauchen in das Reduktionsmedium verfärbte sich die Beschichtung sofort tiefblau. Im Verlauf der Reduktion ging die Farbe der Polyanilin-Schicht in Grau über. Nach dem Herausziehen aus der Reduktionslösung wurde die Folie unter Stickstoff mit destilliertem Wasser abgespült und sofort Kupfertosylat/ 0,1 N 20 Lösung von Dodecylbenzolsulfonsäure mit einem pH-Wert von 4 überführt. Hier wurde sie zur Kupferabscheidung für 5 Stunden unter Stickstoff belassen. Die Farbe der Oberfläche schlug dabei in Grünbraun um. Nach anschließendem Spülen mit destilliertem Wasser wurde die 25 Oberfläche zur Entfernung anhaftender Kupfersalze für eine Minute in wäßrige Ammoniak-Lösung getaucht. Nach erneutem Spülen mit Wasser wurde die nun bronzefarbene Folie an der Luft getrocknet.

30 Alle vorstehenden Behandlungen wurden, sofern nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur durchgeführt, und die verwendeten Lösungen wurden vor Gebrauch frisch hergestellt, entgast und 5 Minuten mit Stickstoff gespült. Durch Röntgenfluoreszenzanalyse unter Anregung mit Ge-Target bei 25 KV und 1,0 mA konnte das auf dem Polyanilin abgeschiedene Kupfer anhand von Peaks bei 8,05 und 8,91 KeV identifiziert werden.

5

Durch mehrmaliges Wiederholen der chemischen Redoxvorgänge, d.h. Reduktion und Metallabscheidung, konnte die Menge an abgeschiedenem Kupfer noch erhöht werden.

10 <u>Beispiel 2:</u> Metallisierung von Polyethylenterephthalat mit Silber

Ein 4% Gew.-% Polyanilin enthaltender Polymerblend auf Polyamid-Basis, nämlich der Lack Ormecon 900187/34 von Ormecon, 15 Ahrensburg, wurde mit einem Rakel in einer Schichtdicke von 50 µm auf eine Polyethylenterephthalat(PET)-Folie aufgetragen. Die mit dem Lack grün beschichtete PET-Folie wurde nach einer Trockendauer von 10 Minuten bei 80°C mit Silber metallisiert.

- Hierzu wurde die beschichtete PFT-Folie in Natronlauge getaucht, die 30 g/l Hydraziniumsulfat enthielt. Der pH-Wert der Lösung betrug 9 bis 10. Die Folie wurde für 12 Stunden zur Reduktion in dieser Lösung unter Stickstoff aufbewahrt. Nachdem sich die Beschichtung der Folie beim Eintauchen in die Lösung sofort blau verfärbte, hatte sie nach der Reduktion eine gelbe Farbe. Nach dem Herausziehen aus der Reduktionslösung wurde die Folie unter Stickstoff mit destilliertem Wasser abgespült und sofort in eine 0,33 molare para-Toluolsulfonsäure-Lösung mit einem pH-Wert 1, welche 11,2 g/l Silbernitrat enthielt, für 30 Minuten zur 30 Silberabscheidung eingetaucht. Die Farbe der Oberfläche der Folie schlug dabei in Grün um. Nach wenigen Minuten war bereits eine Silberabscheidung zu erkennen. Nach dem Spülen mit
- 35 Alle vorstehenden Behandlungen wurden, sofern nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur durchgeführt, und die verwendeten

destilliertem Wasser wurde die Folie an der Luft getrocknet.

- 13 -

Lösungen wurden vor Gebrauch frisch hergestellt, entgast und 5 Minuten mit Stickstoff gespült.

Mittels Röntgenfluoreszenzanalyse konnte das auf der Polyanilin-5 Beschichtung abgeschiedene Silber anhand von Peaks bei 2,98, 3,14 und 3,23 KeV eindeutig identifiziert werden. Daneben waren nur die Schwefelpeaks bei 2,30 und 2,47 KeV erkennbar, welche von den Gegenionen des Polyanilins stammten.

10 Beispiel 3: Chemische Abscheidung von Zinn auf Kupfer

Die Oberfläche von Kupferplatten wurde chemisch verzinnt. Dabei erfolgte die Verzinnung erfindungsgemäß mit Beschichtung der Kupferplatten mit einer wäßrigen Polyanilin-Dispersion, z.B.

15 Ormecon 900236/04 der Firma Ormecon Chemie, Ahrensburg. Zum Vergleich wurde die Verzinnung auch ohne Polyanilin-Beschichtung durcheeführt.

Ausführung

20

Die Fläche der Kupferplatte, die verzinnt werden sollte, wurde durch Ausmessen bestimmt. Zum Entfetten der Oberfläche und zum Entfernen der Oxidschicht oder einer das Kupfer vor dem Anlaufen schützenden Zink- oder Chromatschicht wurde eine Mikroätzung der bei durchgeführt. Die Kupferplatte wurde 25 Platte Raumtemperatur für zwei Minuten in die handelsübliche Säure-Beize Circuposit Etch 3330 auf Basis von Schwefelsäure und Peroxid der Firma Shipley, Deutschland, getaucht. Anschließend wurde die Platte mit Wasser abgespült und zum Aufbringen einer Polyanilin-Beschichtung für eine Minute in eine wäßrige Polyanilin-Dispersion, nämlich das mit Wasser im Verhältnis 1:19 verdünnte Ormecon 900236/04-Konzentrat (Ormecon Ahrensburg) getaucht. Nach dem Spülen mit Wasser wurde die Platte in der Verzinnungslösung Tinposit LT-34 Immersion Tin-35 Lösung (Shipley, Deutschland) bei 50°C nicht-elektrochemisch verzinnt, indem sie in diese Lösung eingetaucht wurde. Die

- 14 -

Verzinnungslösung entwickelt Sn²⁺-Ionen, Phenolsulfonsäure und Thioharnstoff. Die Abscheidungsreaktion setzte sofort beim Eintauchen der Platte ein. Die Platte wurde nach 20 Minuten aus dem Verzinnungsbad gezogen, mit Wasser gespült und getrocknet.

5 Die Oberfläche war jetzt mit einer seidenmatten, silberfarbenen Zinnschicht überzogen.

Zum Vergleich wurden die obigen Schritte mit der Änderung wiederholt, daß eine Polyanilin-Beschichtung nicht aufgebracht 10 wurde.

Analytik

A. Zinn-Bestimmung in der Tinposit LT-34 Immersion Tin-Lösung

15

Zinn, das in 2-wertiger Form vorlag, wurde in mit Natriumacetat gepufferter Lösung direkt mit Xylenolorange als Indikator durch Titration mit Titriplex III quantitativ bestimmt.

20 Ausführung der Bestimmung

2 ml der Tinposit LT-34 Immersion Tin-Lösung wurden mit Wasser auf 100 ml verdünnt, mit 1 ml konz. HCl versetzt und mit Natriumacetat auf einen pH-Wert von etwa 4 eingestellt. Nach Zugabe von Xylenolorange-Indikator-Verreibung wurde mit 0,1 N 25 Titriplex III-Lösung von Violett bis zum letzten bleibenden

Berechnung

1 ml 0,1 mol/l Titriplex III-Lösung = 11,869 mg Sn

Farbumschlag nach Hellgelb titriert.

30

B. Kupfer-Bestimmung in der Tinposit LT-34 Immersion Tin-Lösung

Kupfer, das in 2-wertiger Form vorlag, wurde durch Zugabe von Ammoniak als Kupfertetramminkomplex spektralphotometrisch be-35 stimmt.

- 15 -

Ausführung der Bestimmung

0,5 ml der Tinposit LT-34 Immersion Tin-Lösung wurden mit 5 ml konz. Ammoniak (25%, reinst) versetzt, gut geschüttelt, und der weiße Niederschlag von Sn(OH)2 (eigentlich Zinn-II-oxidhydrat komplizierter Zusammensetzung) wurde nach etwa 5 Minuten mit einem Filtertiegel (Porosität 3) abfiltriert. Das klare Filtrat wurde in einer 10 mm Glasküvette im UV/Vis-Spektralphotometer in Bereich von 1000 bis 400 nm vermessen. Als Referenzspektrum wurde eine reine Ammoniaklösung (25%) verwendet. Aus der Extinktion des Maximums bei etwa 630 nm wurde mit Hilfe einer Eichgeraden die Kupferionenkonzentration bestimmt.

Berechnung

Eichgerade: $y = 0.0913 \times + 0.035$

15 mit $y = gemessene Extinktion und <math>x = Cu^{2+}$ in g/1

C. Zinn-Bestimmung auf der Kupferoberfläche

Zur Bestimmung der Schichtdicke des auf dem Kupfer abgeschiede-20 nen Zinns wurde das Zinn mit Säure aufgelöst und in der entstehenden Lösung durch Titration mit Titriplex III quantitativ bestimmt.

Ausführung der Bestimmung

Die verzinnte Kupferplatte wurde dazu bei 50°C für 10 Minuten in konzentrierte Salzsäure getaucht und anschließend mit Wasser abgespült. Spülwasser und die zum Ablösen verwendete Menge an Säure wurden zusammengegeben, mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt und mit Natronlauge-Plätzchen auf einen pH-Wert von ungefährt 30 gebracht. Mit Natriumacetat wurde dann ein pH-Wert von etwa 4 eingestellt und nach Zugabe von Xylenolorange-Indikator-Verreibung wurde mit 0,1 N Titriplex III-Lösung von Violett bis zum letzten bleibenden Farbumschlag nach Hellgelb titriert.

- 16 -

Meßergebnisse

Durch die analytischen Untersuchungen wurden der Zinn- und Kupfergehalt der Tinposit LT-34 Immersion Tin-Lösung in g/l für 5 die jeweiligen m² verzinnter Kupferplattenoberfläche pro Liter Lösung ermittelt. Die Abnahme des Zinn-Gehalts und die Zunahme der Kupfer(II)-Konzentration wurden zum besseren Vergleich in mol/l umgerechnet. Die Bestimmung der Kupfer(II)-Konzentration erfolgte sofort nach Entnahme der verzinnten Platten und 48 10 Stunden nachdem das Verzinnungsbad bei Raumtemperatur an Luft gestanden hatte. Der Zinngehalt veränderte sich über diesen Zeitraum nicht, während beim Kupfer(II)-Gehalt eine starke Zunahme zu verzeichnen war. Diese resultierte vermutlich aus den in der Verzinnungs-Lösung vorhandenen Kupfer(I)-Ionen, die durch 15 Luftsauerstoff langsam zu Kupfer(II)-Ionen oxidiert worden waren. Bei dem spektralphotometrischen Nachweis der Kupfer-Konzentration wurden nur Cu(II)-Ionen erfaßt. Aus der Differenz der Kupfer(II)-Konzentration nach der sofortigen Entnahme und nach 48 Stunden ließ sich der Anteil der Kupfer(I)-Ionen in der 20 Lösung direkt nach der Verzinnung bestimmen.

In den Figuren 1 und 2 sind Zinnabnahme und Kupferzunahme der Tinposit LT-34 Immersion Tin-Lösung gegen die m² an verzinnter Kupferoberfläche pro 1 eingesetzter Lösung aufgetragen. Dabei 25 zeigt Figur 1 das Verhalten der erfindungsgemäß metallisierten Kupferplatte und Figur 2 das der zum Vergleich konventionell metallisierten Kupferplatte, welche nicht mit einer Polyanilin-Beschichtung versehen war.

30 Der Vergleich der Figuren 1 und 2 zeigt, daß bei der chemischen Verzinnung mit einer Vorbehandlung in einer wäßrigen Polyanilin-Dispersion über den gesamten Bereich eine lineare Zunahme der Kupferkonzentration bzw. eine Abnahme der Zinnkonzentration zu verzeichnen ist. Die Zinnabscheidung erfolgt bei Aufbringen 35 einer Polyanilinschicht auch nach Überschreiten der eingezeichneten Grenze für den vom Hersteller der Verzinnungslösung

- 17 -

garantierten Gültigkeitsbereich (Sn-Gehalt der Lösung > 18 g/l) noch mit gleicher Schichtdicke. Bei der Verzinnung ohne Polyanilin-Beschichtung tritt hingegen ab etwa 0,45 m²/l verzinnter Fläche pro 1 Lösung eine negative Abweichung auf, und 5 die Menge an abgeschiedenem Zinn nimmt beim Überschreiten der eingezeichneten Grenze ab.

- 18 -

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von metallisierten Werkstoffen,
 dadurch gekennzeichnet, daß man
 - (a) den zu metallisierenden Werkstoff mit einer Beschichtung versieht, die intrinsisch leitfähiges Polymer enthält,

(b) das intrinsisch leitfähige Polymer durch Reduktion aktiviert und

(c) das Metall auf den Werkstoff in nicht-elektrochemischer
Weise aufbringt, indem der beschichtete Werkstoff mit
einer Ionen des Metalles enthaltenden Lösung in Kontakt
gebracht wird.

10

25

- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als intrinsisch leitfähiges Polymer Polyanilin verwendet wird.
 - Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das intrinsisch leitfähige Polymer in Form einer Dispersion verwendet wird.

 Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Beschichtung ein Polymerblend mit Gehalt an intrinsisch leitfähigem Polymer eingesetzt wird.

30 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion durch Einsatz von chemischen Reduktionsmitteln erfolgt.

- 19 -

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als chemische Reduktionsmittel H₂, Hydride und/oder gegenüber dem intrinsisch leitfähigen Polymer reduzierend wirkende Metalle eingesetzt werden.

5

- Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß als chemisches Reduktonsmittel Hydrazin oder Hydrazin-Verbindungen eingesetzt werden.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß auf den Werkstoff die Metalle Cu, Ag, Pd, Sn, Pt und/oder Ni aufgebracht werden.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lösung eingesetzt wird, die ein- oder zweiwertige Kationen des abzuscheidenden Metalles enthält.
 - 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Lösung eingesetzt wird, die ein pH-Wert von < 7 hat.</p>
 - Verwendung von intrinsisch leitfähigen Polymeren bei der nicht-elektrochemischen Aufbringung von Metallen auf Werkstoffe.

25

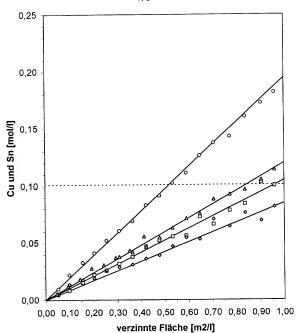
20

- 12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man
- (a) den zu metallisierenden Werkstoff mit einer Beschichtung versieht, die intrinsisch leitfähiges Polymer
 a) enthält,
 - (b) das intrinsisch leitfähige Polymer durch Reduktion

- 20 -

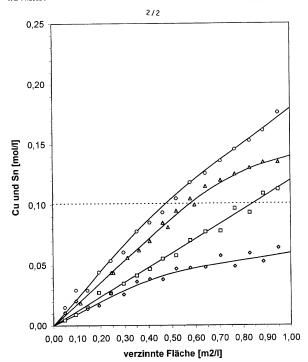
(c) das Metall auf den Werkstoff in nicht-elektrochemischer Weise aufbringt, indem der beschichtete Werkstoff mit einer Ionen des Metalles enthaltenden Lösung in Kontakt gebracht wird.

1/2



- Cu(II) direkt nach dem Verzinnen
- o Cu(II) nach 48 h
- Cu(I) direkt nach dem Verzinnen
- ▲ Sn-Ábnahme
- ····· Grenze für Sn

FIGUR 1



- Cu(II) direkt nach dem Verzinnen
- o Cu(II) nach 48 h
- Cu(I) direkt nach dem Verzinnen
- △ Sn-Abnahme Grenze für Sn

FIGUR 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No

			PCT/EP 96	/05220
A. CLASSIF	C23C18/20 C23C18/18			
According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classifi	ication and IPC		
	SEARCHED			
Minimum do IPC 6	scumentation searched (classification system followed by classification C23C	on symbols)		
Documentati	on searched other than minimum documentation to the extent that s	such documents are in	ecluded in the fields s	earched
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data base)	e and, where practica	d, search terms used)	
c pocus	IENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the r	elevant passages		Relevant to claim No.
A	JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TEC	CHNOLOGY:		
	vol. 9, no. 6, 1 November 1991, pages 3428-3431, XP000268560 ANGELOPOULOS M ET AL: "LITHOGRA APPLICATIONS OF CONDUCTING POLYM			
A	US 5 373 629 A (HUPE JUERGEN ET December 1994	AL) 20		
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8730 Derwent Publications Ltd., Londo Class A35, AN 87-211397 XP002027770 & JP 62 139 896 A (FURUKAWA ELEC 23 June 1987			
	see abstract			1
		-/		
X Fu	rther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent fam	uly members are liste	d in annex.
'A' docus 'E' earlie filing 'L' docus cutab 'O' docus other	ategones of cited documents: must defining the general state of the art which is not directed to be of particular retrivance r document but published on or after the international date. In a cited to restablish the published post of a cited or or or other special resume for a specific or or or other special resume for a specific of ment which or an oral disclosure, thus, exhibition or most published prior to the international filing date but than the priority date claimed	or priority dat cited to under invention 'X' document of p cannot be con involve an inv 'Y' document of p cannot be con document is c ments, such c in the art. '&' document men	is and not in connect stand the principle or particular relevance; it sadered novel or can rentwe step when the narticular relevance; it sadered to involve an combined with one or ombination being ob- mber of the same pate	of the considered wo followers to taken alone he claimed invention inventive step when the more other such docu- rous to a person skilled ent family
Date of th	ne actual completion of the international search		g of the international 27, 03, 97	search report
None	d market address of the ISA	Authorized of	ficer	

Van Leeuwen, R

1

Name and mailing address of the ISA

ing aumess of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswik Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fac (+31-70) 340-3016

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inten nai Application No PCT/EP 96/05220

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category ' Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. DATABASE WPI Section Ch, Week 9518
Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A85, AN 95-135018 XP002027771 & JP 07 058 478 A (INOAC CORP KK) , 3 March 1995 see abstract ----

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

...formation on patent family members

Interr nal Application No PCT/EP 96/05220

		10.7	2, 11,
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5373629 A	20-12-94	DE 3928832 A AT 113785 T AU 6158490 A DE 59007653 D WO 9103920 A EP 0489759 A JP 4507480 T	21-03-91 15-11-94 08-04-91 08-12-94 21-03-91 17-06-92 24-12-92

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nales Aktenzeichen PCT/EP 96/05220

Retr. Ansmruch Nr.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C23C18/20 C23C18/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestpruistoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprufstoff gehorende Veroffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Wahrend der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategone*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY: PART B, Bd. 9, Nr. 6, 1.November 1991, Seiten 3428-3431, XP000268560 ANGELOPOULOS M ET AL: "LITHOGRAPHIC APPLICATIONS OF CONDUCTING POLYMERS"	
A	US 5 373 629 A (HUPE JUERGEN ET AL) 20.Dezember 1994	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8730 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A35, AN 87-211397 XP002027770 & JP 62 139 896 A (FURUKAWA ELECTRIC CO), 23.Juni 1987 siehe Zusammenfassung	
	-/	

Weitere Veroffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu X entnehmen

X Siehe Anhang Patentiamilie

* Besondere Kategon en von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veroffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geuignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbencht genannten Veröffentlichung belegt werden "vy-soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie

son oder de aan citeria anaactu februaring.
sangeführen
en derifierinderung, die sich uit eine mindiliche Offenhaming,
ene Bentzung, eine Ausstellung oder andere Malbahamen bezieht
eine Bentzung, der oder internationalen Ausstellung oder andere Malbahamen bezieht
dem bentzungsteine Promitistiaatum erweitenlichtet worden ist
en bentzungsteine Promitistiaatum erweitenlichtet worden ist
en bentzungsteine Promitistiaatum erweitenlichtet worden ist
en bentzungsteine Promitistiaatum erweitenlichtet worden ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

"I" Spatere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfind kann allem aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit berühend betrachtet werden

Veroffentichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindersicher Täugkeit berühend betrachtet werden, wenn die Veroffentichung mit einer oder michteren anderen Veroffentlichung mit einer Oder michteren anderen Veroffentlichung mit einen Fachmann aballet gend ist.

27.03.97

Absendedatum des internationalen Recherchenbenchts

18.März 1997

Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmachtigter Bediensteter

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehorde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentisan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.

Van Leeuwen, R

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter snales Aktenzeichen
PCT/EP 96/05220

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Kategone' Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. DATABASE WPI Section Ch, Week 9518
Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A85, AN 95-135018 XP002027771 & JP 07 058 478 A (INOAC CORP KK) , 3.März 1995 siehe Zusammenfassung

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlich...gen, die zur selben Patentfamilie gehoren

Inte onales Aktenzeichen
PCT/EP 96/05220

		101/1	70703220
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5373629 A	20-12-94	DE 3928832 A AT 113785 T AU 6158490 A DE 59007653 D WO 9103920 A EP 0489759 A JP 4507480 T	21-03-91 15-11-94 08-04-91 08-12-94 21-03-91 17-06-92 24-12-92